

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Трофимук Андрей Дмитриевич

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
«ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ-ОКСИД ГРАФЕНА»

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Дидейкин Артур Ториевич

Санкт-Петербург
2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Дидейкин Артур Ториевич**
к.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ведущий научный сотрудник, заведующий лаборатории «Физики кластерных структур»

Официальные оппоненты: **Долматов Валерий Юрьевич**,
д.т.н., Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», начальник научно-исследовательской лаборатории В.Ю. Долматова

Кумзеров Юрий Александрович,
д.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, главный научный сотрудник, заместитель руководителя Отделения физики диэлектриков и полупроводников

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

Защита состоится « _____ » _____ 2025 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте <http://www.ioffe.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2025 года.
Телефон для справок: +7 (812) 292 7143

Ученый секретарь диссертационного совета ФТИ 34.01.01:
Калашникова Александра Михайловна, PhD.

Актуальность работы

Как известно, под «графеном» понимают изолированную (или закреплённую на неуглеродной подложке) двумерную протяжённую бездефектную гексагональную сетку из атомов углерода в sp^2 -гибридизации толщиной в один атомарный слой [1]. При описании экспериментальных результатов графеном часто называют и графеноподобные материалы, отличающиеся от «идеального графена» числом слоёв или дефектностью структуры.

Интерес научного сообщества к исследованиям графена и графеноподобных материалов резко возрос после присуждения в 2010 г. К.С. Новоселову и А.К. Гейму Нобелевской премии за «решающие эксперименты, касающиеся двумерного материала графена». Этот интерес не угасает все последующие годы [2, 3].

Одно из уникальных свойств графена, привлекающих внимание исследователей и разработчиков новых типов электронных приборов, заключается в рекордно высоком значении удельной поверхности (более $2500 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако возникающее при сближении (и ничем не скомпенсированное) π - π взаимодействие слоёв графена [4], обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, приводит к слипанию листов графена и кратному падению доступной удельной поверхности всего материала [5–7].

Поскольку взаимодействия Ван-дер-Ваальса быстро убывают с расстоянием (r^{-6}), несложно показать, что их действием можно пренебречь, когда листы графена разнесены на расстояние порядка единиц нанометров. Во многих практически важных случаях [6, 8, 9] разнесение листов графена на такое расстояние оказывается оптимальным.

Существует, как минимум, два основных технологических приёма для создания структур, в которых листы графена разнесены друг относительно друга на расстояние порядка единиц нанометров: формирование аэрогелей [10] и введение между графеновыми листами наноразмерных частиц [11, 12].

Формирование аэрогелей позволяет удалить из системы растворитель, избегая процессов сольватации и смачивания, однако проблема возможного слипания пластин за счёт действия Ван-дер-Ваальсовых сил при сближении листов не решается.

Внедрение между листами графена (или графеноподобного материала) наноразмерных частиц также позволяет создать систему разделённых графеновых листов, слипанию которых эти частицы препятствуют механически. При этом очевидно, что на свойства двухкомпонентной структуры из графеновых листов и наноразмерных частиц могут влиять размер используемых частиц, метод их связывания с графеном, распределение наночастиц по листу графена и характер связи между листом графена и наночастицами.

В литературе о создании двухкомпонентных систем (графен и наночастицы) сообщалось ранее [13–16]. Особое внимание, на наш взгляд, привлекает метод разделения листов графена алмазными наночастицами, в том числе частицами, полученными методом детонационного синтеза – детонационными наноалмазами (ДНА), средний размер которых составляет 4-5 нм [17]. Использование таких частиц, в качестве «разделителей»

графеновых листов позволяет, по нашему мнению, получить систему «свободно подвешенных» графеновых листов с наноразмерными порами, не изменяя при этом химический состав материала.

Результаты детального изучения кристаллической структуры частиц ДНА позволили в последние годы разработать технологию получения устойчивых гидрозолей ДНА из промышленных порошков [18–20]. За счёт химической модификации поверхности оказалось возможным получать устойчивые коллоиды индивидуальных частиц ДНА, обладающих как положительным [21], так и отрицательным [22] зарядом в воде.

Отметим, что частицы ДНА можно использовать не только для создания двухкомпонентных систем «наноалмаз-графен», но и систем «наноалмаз-оксид графена».

Как известно, оксид графена (ОГ) является окисленной формой графена, не имеющей стехиометрически точной структуры [23]. Известно также, что карбонильные функциональные группы в ОГ преимущественно расположены на краях частиц (и, соответственно, дефектах), а эпоксидные и гидроксильные — преимущественно на базальной плоскости [24, 25]. При этом общее атомное соотношение числа атомов кислород/углерод («О/С») в ОГ может варьироваться в диапазоне от 0.4 [24] до нуля [26].

Кислородсодержащие функциональные группы в ОГ обеспечивают коллоидную стабильность частиц в водной среде за счёт гидролиза групп, приводящего к формированию отрицательного заряда [24, 26, 2]. При этом частицы ОГ в гидрозолях можно рассматривать как отрицательно заряженную плоскость. Отметим, что в силу неоднородного распределения функциональных групп на поверхности следует ожидать неоднородной плотности заряда по листу ОГ.

Разработанные методы получения частиц ДНА с положительным зарядом в гидрозолях и частиц ОГ с отрицательным зарядом в гидрозолях открывают возможность самосборки двухкомпонентных систем путём кулоновского взаимодействия разноимённо заряженных двумерных и нульмерных нанообъектов. Создание таких систем и изучение их свойств является предметом диссертационной работы.

Здесь следует отметить, что к моменту начала диссертационной работы о результатах исследований двухкомпонентных структур ДНА-ОГ сообщалось только в нескольких публикациях.

Так, например, в [13] решалась задача получения гибких плёнок, проявляющих металлическую проводимость. Синтез таких осуществлялся путём смешения коллоидов одноимённо заряженных частиц наноалмазов и частиц ОГ в водно-аммиачной среде. В [27] частицы ДНА осаждали на плёнке ОГ, закреплённой на подложке SiO_2/Si . В [12] в водной среде смешивали положительно заряженный ДНА и ОГ, однако размер используемых частиц ДНА составлял порядка 30 нм, а их дзета-потенциал в водной среде был меньше порога коллоидной устойчивости. При этом по представленным данным было невозможно сделать вывод о влиянии (или отсутствии влияния) ультразвука на структуру ОГ, а также о равномерности распределения ДНА.

В [28] методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследовали структурную организацию двухкомпонентных систем из ДНА и ОГ в гидрозолях. Было показано, что частицы ДНА формируют разветвлённые агрегаты на поверхности частиц ОГ, однако стабильность системы после удаления воды не исследовалась.

Подчеркнём, что ни в одной из упомянутых работ не был развит подход, позволяющий определить и объяснить оптимальное массовое соотношение компонентов в смеси для создания системы с максимально возможной удельной поверхностью.

Цель настоящего исследования заключалась в развитии технологии создания углеродных систем из разноимённо заряженных наноразмерных частиц детонационных наноалмазов и протяжённых двумерных частиц оксида графена и исследовании структурных особенностей и физических свойств формирующихся трёхмерных систем.

Решение основной задачи осложнялось формированием в гидрозолях ДНА надструктур (вторичных кластеров) [29], размер которых существенно превышает по размеру отдельную частицу. Кроме того, необходимо было выяснить, сохраняется ли структурная организация двухкомпонентных систем, сформированная в гидрозолях, после удаления воды из материала. Также решение основной задачи требовало разработки метода контроля количества слоёв графена (или графеноподобных материалов) в получаемых двухкомпонентных системах.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать особенности взаимодействия частиц детонационного наноалмаза (ДНА) и листов оксида графена (ОГ) в гидрозолях;
- Изучить структурные особенности двухкомпонентных систем «ДНА-ОГ»;
- Исследовать влияние особенностей строения гидрозолей детонационного наноалмаза на самосборку двухкомпонентных систем;
- Исследование морфологии двухкомпонентных структур «ДНА-ОГ» после удаления из системы воды;
- Разработка подходов получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм.

Научная новизна работы:

- Предложен метод получения структур из положительно заряженных наночастиц детонационного алмаза и отрицательно заряженных наночастиц оксида графена, основанный на взаимной компенсации зарядов коллоидных частиц (метод «самосборки»);
- Впервые систематически исследованы особенности формирования двухкомпонентных систем «детонационный наноалмаз-оксид графена» в водной среде при различных знаках заряда частиц ДНА и различном соотношении масс компонентов;

- Впервые комплексом методов, включающим методы малоуглового рентгеновского рассеяния, доплеровского электрофореза, динамического светорассеяния, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии, газовой сорбции при низких температурах, исследовано строение двухкомпонентных структур наноалмаз-графен;
- Предложен метод оценки количества слоёв графена в двухкомпонентных структурах из детонационного наноалмаза и оксида графена;
- Показано, что структура из ОГ и ДНА, сформированная в гидрозолье, сохраняется после удаления воды и термообработки материала без доступа окислителя (как минимум до 1400 °С в течение 1 часа);
- Приведена и обоснована оценка сверху максимального значения удельной поверхности, которого можно достигнуть для таких структур;
- Предложены методы получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм;
- Предложена качественная модель, объясняющая устойчивость части алмазной фракции к разработанным ранее процессам деагрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Предложенный в работе метод позволяет получать структуры с равномерно распределёнными по листам графена частицами детонационного наноалмаза, препятствующими слипанию листов графена;
- Предложенный в работе метод позволяет получать пористый sp^2 -углеродный материал, который можно использовать для изготовления сорбентов, фильтров и устройств накопления электрической энергии;
- Предложенный в работе подход получения двухкомпонентных систем «детонационный наноалмаз-оксид графена» может быть использован для изготовления суперконденсаторов;
- Предложенная модель строения агрегатов наноалмазных частиц, формирующихся в процессе детонационного синтеза, позволяет полностью описать процесс деагрегации.

Методология и методы исследования. Двухкомпонентные структуры получали смешением водных суспензий детонационного наноалмаза и оксида графена при определённых концентрациях компонентов.

Для характеристики исходных материалов и получаемых структур использован комплекс методов: энергодисперсионная спектроскопия (EDAX, EDS), порошковая рентгеновская дифракция (РФА, XRD), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, рамановская спектроскопия), атомно-силовая микроскопия (АСМ), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР, SAXS), малоугловое нейтронное рассеяние (МУНР, SANS), статическое светорассеяние (СРС, SLS), динамическое светорассеяние

(ДРС, DLS), доплеровский электрофорез (дзета-метрия), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектрофотометрия (UV-vis), анализ удельной поверхности по кривым сорбции-десорбции азота (метод БЭТ, ВЕТ), оценка удельного электрического сопротивления четырёхконтактным методом.

Положения, выносимые на защиту.

1. Процесс самоорганизации двухкомпонентных наноструктур «детонационный наноалмаз-оксид графена» в водной среде происходит за счёт кулоновского притяжения отрицательно заряженных частиц оксида графена (ОГ) и положительно заряженных частиц гидрированного детонационного наноалмаза (ДНА).
2. Максимальное значение удельной поверхности двухкомпонентного материала из детонационного наноалмаза (ДНА) и оксида графена (ОГ) достигается при однородном распределении частиц ДНА по поверхности ОГ.
3. Термообработка в вакууме двухкомпонентной структуры «детонационный наноалмаз-оксид графена» не влияет на величину удельной поверхности, определяемую массовым соотношением компонентов.
4. Алмазные наночастицы, формируемые в процессе детонационного синтеза, образуют как минимум два типа агрегатов, отличающихся друг от друга площадью контакта между первичными кристаллитами.

Личный вклад. Все эксперименты, описанные в диссертации, выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Вклад автора также состоит в формулировке и постановке задач, разработке экспериментальных методов, получении образцов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке докладов и публикаций по материалам диссертации.

Пять публикаций по теме диссертации подготовлены автором (в статусе представляющего автора) или при непосредственном участии автора (в статусе одного из основных авторов).

Достоверность полученных результатов обусловлена комплексной постановкой эксперимента, широким набором современных методов исследования наноматериалов, согласованием полученных результатов и данных из литературы (в том числе согласование с работами других коллективов, вышедшими после публикаций автора). Дополнительным подтверждением достоверности полученных данных и корректности их интерпретации служит публикация результатов в профильных рецензируемых журналах.

Апробация работы. Все результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались на следующих конференциях и совещаниях (везде — в статусе основного докладчика):

- *Совещание «Вопросы получения и применения синтетических алмазных порошков» (12 ноября 2024, ФТИ им. А.Ф. Иоффе Санкт-Петербург).* Устный доклад.
- *Международная конференция «Нанюглерод и Алмаз» (НнА'2024) (1–5 июля 2024, Санкт-Петербург).* Постерный доклад.
- *Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2024» (29 февраля – 4 марта 2024, Санкт-Петербург, Зеленогорск).* Устный доклад.
- *Международная конференция Физика.СПб/2023 (23–27 октября 2023, Санкт-Петербург).* Постерный доклад.
- *Четвертая российская конференция ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ (14–18 августа 2023, Новосибирск, НГУ).* Устный доклад.
- *IX Всероссийский молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2022» (16–18 ноября 2022, Гатчина, ПИЯФ им. Б.П. Константинова).* Устный доклад.
- *XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (18–21 октября 2022, Москва, ИМЕТ РАН).* Устный доклад.
- *Международная конференция «Физика.СПб» (17–21 октября 2022, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе).* Постерный доклад.
- *15th international conference «Advanced Carbon Nanostructures» (28 июня – 02 июля 2021, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, онлайн).* Постерный доклад.
- *The XXIII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2019) (15–19 апреля 2019, ОИЯИ, Дубна).* Постерный доклад.

Часть работ по теме диссертации поддержана Фондом содействия инноваций (программа «УМНИК», проект № 17912ГУ/2022). Часть результатов исследования, поддержанного Фондом, описана в Главе 6 («Возможности уменьшения медианного размера частиц детонационного наноалмаза»), подразделе 6.2 («Прямое изменение размеров частиц ДНА»).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения; 6 глав (включающих литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов); заключения; выводов; положений, выносимых на защиту; списка опубликованных статей по материалам диссертации; списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 98 страницах и содержит 25 рисунков, 5 таблиц, 8 формул. Список литературы содержит 146 наименований.

В **главе 1** приведён посвященный современному состоянию исследований в области формирования двухкомпонентных систем на основе детонационного наноалмаза и оксида графена (или графеноподобных материалов), сформулированы цель и задачи, обоснована актуальность диссертационного исследования.

Рассмотрена проблема слипания графеновых слоёв за счёт Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, препятствующая использованию пористых материалов на основе графена и графеноподобных материалов. Изложены основные методы получения графеновых и графеноподобных пористых материалов, в частности — формирование аэрогелей и разделение слоёв графена наноразмерными частицами. Показано, что графен и графеноподобные материалы можно получать из оксида графена (ОГ). Показано, что в водной среде на частицах ОГ формируется отрицательный заряд.

Рассмотрены методы получения устойчивых гидрозолей частиц деагломерированного детонационного наноалмаза (ДНА); отмечены методы, позволяющие получить частицы ДНА как с положительным, так и с отрицательным зарядом в гидрозоле. Отмечена проблема возникновения вторичных кластеров из первичных частиц детонационных наноалмазов в водных суспензиях. Изложены экспериментальные факты, иллюстрирующие процесс структурных фазовых переходов в ДНА при нагреве без доступа окислителя.

Показано, что для создания двухкомпонентных систем можно использовать гидрозоль частиц ДНА с положительным зарядом и гидрозоль частиц ОГ. Обсуждена идея самосборки двухкомпонентной структуры в водной среде за счёт кулоновского взаимодействия разноимённо заряженных двумерных и нульмерных нанообъектов. Наконец, в литературном обзоре рассмотрены немногочисленные работы по получению двухкомпонентных систем из ДНА и ОГ, в том числе в водной среде.

На основании приведённого литературного обзора сформулированы актуальные цели и задачи.

В **главе 2** приведена подробная информация об исследованных образцах и применённых методах исследования.

Приведены методика получения исходных образцов (ДНА, ОГ) и экспериментальные данные, подтверждающие состав и структуру исходных образцов, в частности — элементный анализ, рентгенофазовый анализ, распределение по размерам по данным динамического и статического рассеяния света, спектры поглощения в водной среде, изотермы сорбции.

Подробно описаны все используемые в диссертации методы физико-химического анализа материалов.

Приведена разработанная методика двухэтапной обработки ДНА, позволяющая осуществить частичный фазовый переход алмазного нанокристалла и последующее селективное удаление неалмазной формы углерода.

В **главе 3** приведено подробное описание разработанной методики получения двухкомпонентных систем, а также представлены результаты исследования особенностей

формирования двухкомпонентных систем в водной среде [А-3, А-4] в зависимости от знака заряда используемых частиц деагрегированного ДНА и в зависимости от соотношения масс ДНА и ОГ.

Двухкомпонентные системы получали смешением водных суспензий ДНА и ОГ в заданном соотношении [А-2, А-3, А-4]. К гидрозоль ОГ добавляли либо гидрозоль деагрегированного ДНА с положительным зарядом (ДНА Z+) [А-2, А-3, А-4], либо гидрозоль деагрегированного ДНА с отрицательным зарядом (ДНА Z-) [А-3]. Количественные соотношения ДНА и ОГ подбирали, исходя из требуемого соотношения масс в конечном образце (в пересчёте на сухое вещество). Отношение масс компонентов ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) в конечном образце варьировали в диапазоне 0.5÷7.0. Избыток несвязанных с ОГ частиц ДНА отмывали центрифугированием.

Полученные смеси исследовали методами лазерного доплеровского электрофореза, статического рассеяния света, малоуглового рентгеновского рассеяния и малоуглового нейтронного рассеяния. Структурную организацию дополнительно исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Одним из двух основных результатов изложенных в этом разделе экспериментов является вывод о том, что взаимная компенсация зарядов частиц ДНА(Z+) и листов ОГ в водной среде достигается при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ (в пересчёте на сухое вещество). Этот вывод основан на результатах непосредственного измерения электрофоретической подвижности полученных смесей (Рисунок 1).

Вторым основным результатом изложенных в данном разделе экспериментов является установление особенностей осаждения деагрегированных частиц ДНА на планарную структуру ОГ. Эти выводы основаны на анализе кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР) (Рисунок 2).

И в методе МУРР, и в методе МУНР гидрозоль ОГ без добавления частиц ДНА имеет кривую рассеяния, аппроксимируемую степенной зависимостью с показателем степени $D \approx 2.0$, что свидетельствует о строго плоской структуре.

При добавлении к ОГ частиц ДНА характер кривой меняется. Участок кривой с $q < 0.8 \text{ нм}^{-1}$ может быть аппроксимирован кривой со степенной функцией с показателем $D = 2.10 \div 2.25$. Такой характер зависимости может быть объяснён незначительным отклонением от планарности структуры в силу осаждения частиц ДНА на поверхность ОГ, в частности — осаждением частиц ДНА на поверхности ОГ в виде плоских кластеров [А-3, А-4]. Отметим, что эта структура формируется уже в водной среде. Осаждением двумерных кластеров частиц ДНА объяснена структура пор двухкомпонентного материала (глава 4) и объяснено отклонение экспериментального максимума удельной поверхности (глава 4) от оценочного значения (глава 5).

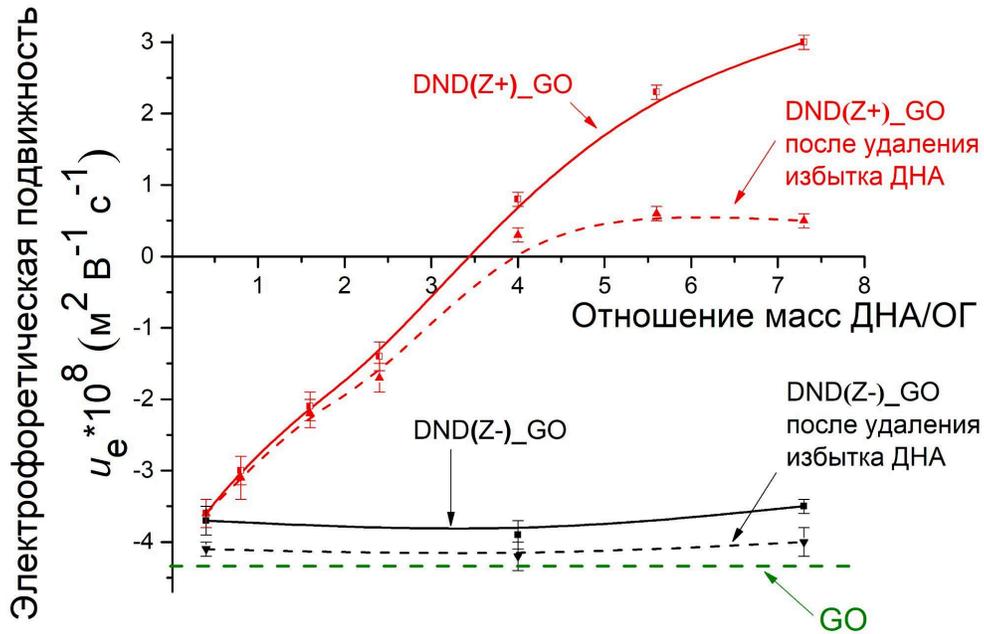


Рисунок 1 — Зависимости электрофоретических подвижностей образцов DND(Z+)_GO и DND(Z-)_GO от массовой доли частиц ДНА в смесях [А-3]. Соотношения масс приведены в расчете до удаления избытка ДНА.

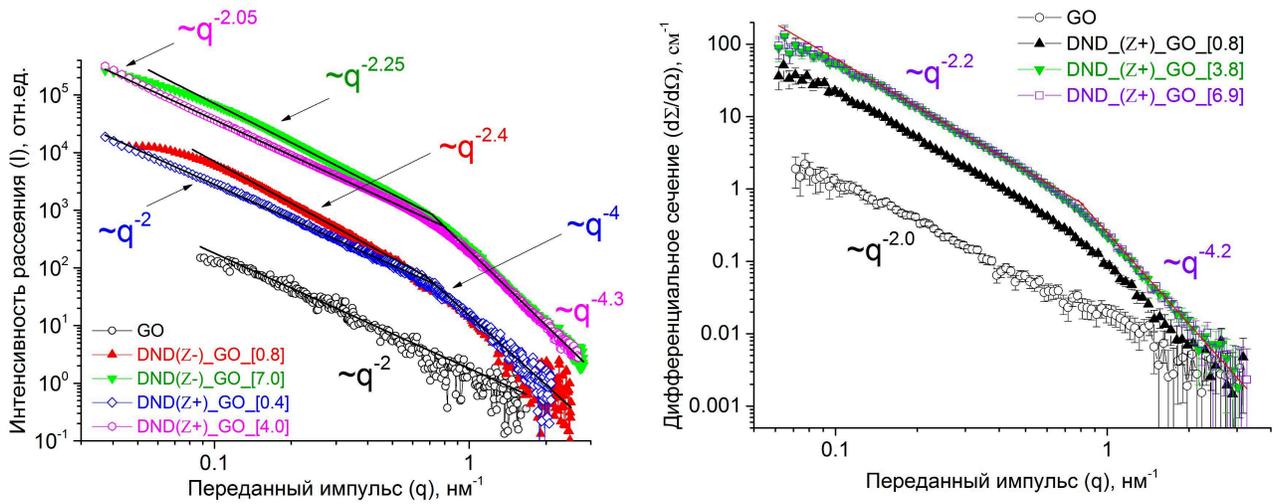


Рисунок 2 — Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (слева, [А-3]) и малоуглового нейтронного рассеяния (справа, [А-4]) для суспензии ОГ и двухкомпонентных структур в гидрозолях. Точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \sim q^{-D}$ с указанием показателя степени D .

Обратим внимание и на разницу в характере кривых МУРР в области $q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$ для образцов «ДНА(Z+)_ОГ» и «ДНА(Z-)_ОГ». Это подтверждает, что частицы ДНА(Z+), в отличие от частиц ДНА(Z-), при осаждении на лист ОГ сохраняют планарность последнего.

В главе 4 исследованы структура и свойства двухкомпонентных систем из ОГ и ДНА после удаления воды [А-3] и нагрева в вакууме [А-2]; освещены возможности управления структурой материала из ОГ и ДНА [А-2].

Приведены подробные описания разработанных методик получения двухкомпонентных систем, получения аэрогелей, удаления воды из таких систем, термообработки систем без доступа окислителя и в атмосфере CO_2 . Двухкомпонентные системы получали смешением водных суспензий ДНА и ОГ в заданном соотношении [А-2, А-3, А-4]. В зависимости от цели исследования с гидрозолеом ОГ смешивали либо гидрозоль деагрегированного ДНА с положительным зарядом (ДНА Z+) [А-2, А-3, А-4], либо гидрозоль деагрегированного ДНА с отрицательным зарядом (ДНА Z-) [А-3], либо гидрозоль агрегированных частиц ДНА [А-2]. Избыток несвязанного ДНА компенсировали добавлением деагрегированного ДНА противоположного знака. Количественные соотношения ДНА и ОГ подбирали, исходя из требуемого соотношения масс в конечном образце (в пересчёте на сухое вещество). Отношение масс компонентов ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) в конечном образце варьировали в диапазоне 1.5÷27.0. Из двухкомпонентных систем ДНА-ОГ, полученных в водной среде, удаляли воду, и затем методом лиофильной сушки формировали аэрогель [А-3] или образец подвергали термообработке без доступа окислителя [А-2]. Часть образцов, подвергнутых термообработке без доступа окислителя, дополнительно обрабатывали в потоке CO_2 [А-2]. Образцы исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния, рентгенофазового анализа, комбинационной спектроскопии, адсорбции при низких температурах, растровой электронной микроскопии.

В главе 4 методом МУРР показано, что аэрогели, получаемые из ОГ без добавления ДНА, деформируются (Рисунок 3): кривая образца во всём исследуемом диапазоне аппроксимируется степенной функцией с показателем $D = 4.0$, что соответствует гладким частицам с острыми гранями. Этого не наблюдается для образцов аэрогелей, содержащих ДНА и ОГ. При $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ участок кривой всех образцов, содержащих ДНА, описывается степенной функцией с $D \approx 4.2$, что также как и в случае гидрозолей можно интерпретировать как характерную особенность частиц ДНА.

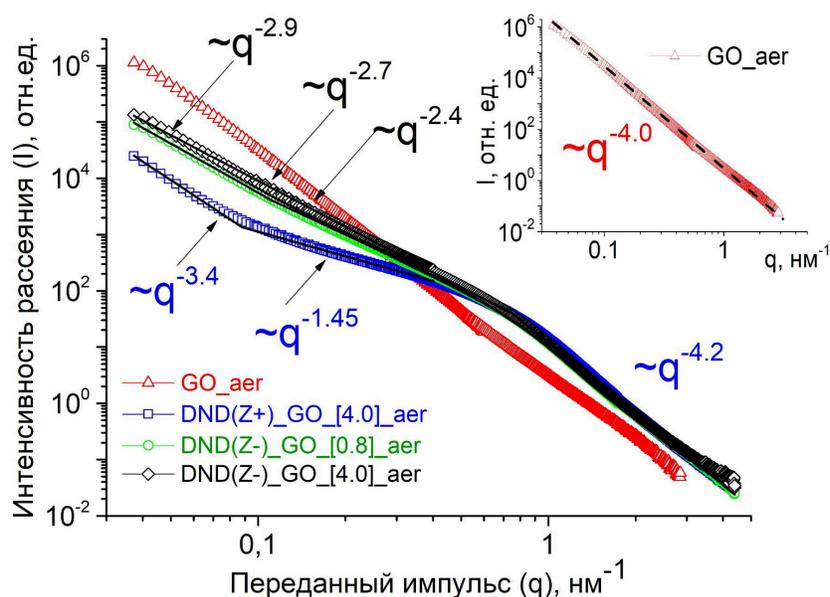


Рисунок 3 — Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для ОГ и двухкомпонентных структур в виде аэрогелей [А-3]. На врезке дублирована кривая для аэрогеля из ОГ. Точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \sim q^{-D}$ с указанием показателя степени D .

При $q \approx 0.1 \div 0.5 \text{ nm}^{-1}$ кривая образца, содержащего ДНА(Z+), описывается степенной функцией с $D \approx 1.45$, что отвечает массовому фракталу с размерностью 1.45 (соответствующий размер $\approx 20\text{-}60 \text{ nm}$). При $q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$ кривая снова меняет наклон, и на масштабах, соответствующих сотням нм, описывается степенной функцией с наклоном $D \approx 3.4$, что может быть интерпретировано как поверхностный фрактал. Образцы, содержащие ДНА(Z-), имеют существенно большую интенсивность рассеяния в малоугловой части — порядка 2.4 и 2.7, что отвечает массовым (пространственным) фракталам с соответствующей размерностью. Разница в кривых рассеяния МУРР позволяет утверждать, что в структурах, содержащих частицы ДНА(Z+), последние более изолированы и распределены на листах графена практически однородно даже несмотря на деформацию листа ОГ.

Эффект подтверждается данными рентгеновской дифракции (Рисунок 4). Видно, что дифрактограмма аэрогеля из чистого ОГ содержит интенсивный рефлекс на $\sim 11^\circ$ по 2θ , что соответствует многослойной структуре ОГ с межплоскостным расстоянием порядка 0.78 нм. При добавлении к ОГ противоположно заряженных в водной среде частиц ДНА(Z+) рефлекс от ОГ становится менее интенсивным, и в окрестности соотношения масс компонентов, близком к точке эквивалентности зарядов, исчезает вовсе. Этот факт доказывает, что при взаимодействии частиц ДНА(Z+) с частицами ОГ первые равномерно распределяется по вторым. При этом предотвращается слипание частиц ОГ.

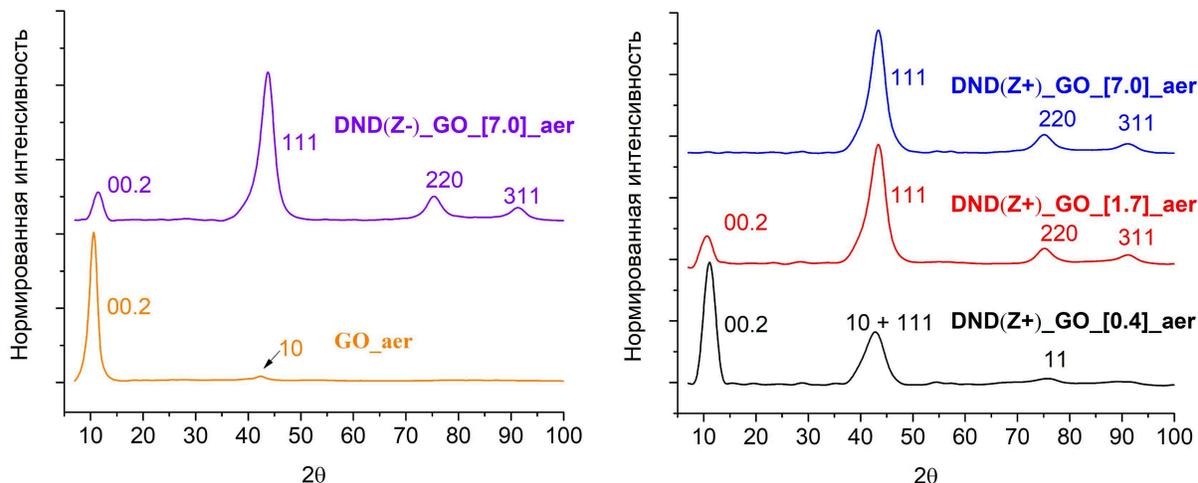


Рисунок 4 — Дифрактограммы аэрогелей образцов исходного ОГ (слева), образцов с добавлением ДНА(Z-) (слева) и образцов с добавлением ДНА(Z+) (справа) [А-3]. Базовая линия скорректирована, кривые разнесены по вертикали для наглядности.

Отметим, что в дифрактограммах аэрогелей, полученных из ДНА(Z-) и ОГ, даже при многократном избытке ДНА(Z-) рефлекс от ОГ на $\sim 11^\circ$ по 2θ остаётся значимым.

В другой серии экспериментов образцы, полученные по описанному ранее методу, высушивали на воздухе (130°C), и затем полученные образцы термообработывали на воздухе.

Показано, что после удаления воды и термообработки в вакууме в двухкомпонентном материале, сформировавшемся в водной среде, сохраняется пористая структура, а удельная поверхность такого материала (Таблица 1) близка к приведённой оценке максимально достижимой удельной поверхности ([А-2]). Отметим, что удельная поверхность аэрогеля из чистого ОГ составляет $150\text{ м}^2/\text{г}$, что дополнительно подтверждает деформацию листов ОГ в процессе лиофильной сушки.

На Рисунке 5 представлены КР-спектры двухкомпонентных систем после удаления воды и термообработки в вакууме. Видно, что в спектре образца, соотношение масс компонентов в котором соответствует взаимной компенсации зарядов разноимённо заряженных частиц ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$), наиболее явно выражены разделённые полосы в $2500\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (2D- and D+G-полосы). Это соответствует протяжённым свободно подвешенным частицам восстановленного ОГ, разделёнными частицами термически обработанного ДНА (Рисунок 4).

В главе 5 сделана оценка максимально достижимого значения удельной поверхности двухкомпонентных материалов, получаемых из ОГ и ДНА при условии взаимной компенсации зарядов. Предложен метод оценки количества слоёв графена в получаемых двухкомпонентных структурах по данным сорбции при низких температурах [А-2]. Показано, что при отношении масс компонентов, соответствующему условию

компенсации зарядов ДНА и ОГ ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$), максимально возможная удельная площадь поверхности двухкомпонентной системы не превосходит 470 м²/г [А-2].

В **главе 6** предложены два подхода, позволяющие контролировать размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА): выделение наименьшей фракции из суспензии [А-5] и прямое уменьшение размеров посредством двухэтапной обработки [А-1].

Таблица 1 — Удельная поверхность исследуемых образцов [А-2, А-3]. Значения получены из изотерм сорбции по методу БЭТ.		
Аэрогели, полученные в результате лиофилизации		
	Отношение масс $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$	$S_{\text{уд}}$, м²/г
Аэрогель из ОГ	0 (чистый ОГ)	130
Аэрогели из двухкомпонентных систем с ДНА(Z+)	0.4	458
	4.0	530
	7.3	497
Аэрогели из двухкомпонентных систем с ДНА(Z-)	0.2	392
	2.5	486
	5.1	387
Образцы после удаления воды и термообработки в вакууме		
	Отношение масс $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$	$S_{\text{уд}}$, м²/г
Однокомпонентные системы после удаления воды и термообработки	inf (чистый ДНА)	405
	0 (чистый ОГ)	429
Двухкомпонентные системы с ДНА после удаления воды и термообработки	3.5	442
	10.5	417
	26.5	385

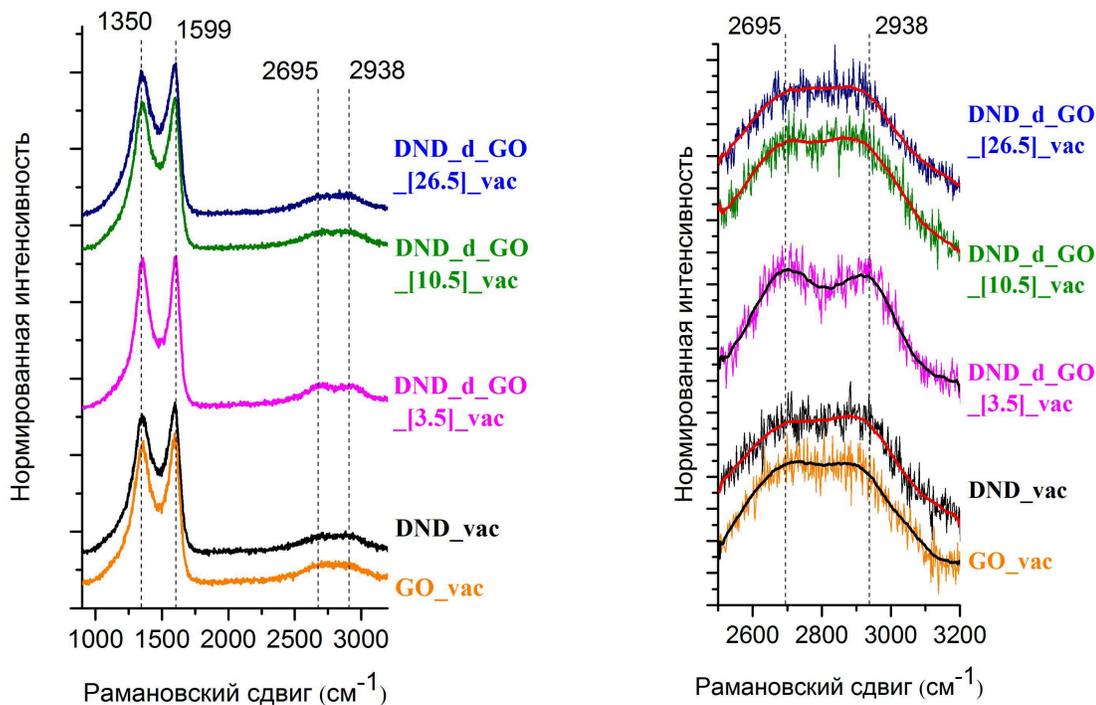


Рисунок 5 — КР-спектры систем, полученных из ОГ и деагрегированного ДНА(Z+) [A-2]. Справа — аналогичный рисунок на диапазоне 2500-3200 см^{-1} , отмечены аппроксимационные кривые, огибающие экспериментальные данные. Спектры нормированы на один масштаб и разнесены по вертикали для наглядности.

Метод выделения наименьшей фракции из суспензии проведён с использованием центрифугирования золь в вязкой среде (глицерин) [A-5]. Идея метода сводится к улавливанию наиболее массивных частиц в вязкой среде. На дно пробирки для центрифугирования наливается чистый глицерин (вязкость = 1.5 Па·с при 25 °С), сверху приливается гидрозоль полидисперсных частиц ДНА (вязкость $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 25 °С). Наиболее крупные (а значит и наиболее массивные) частицы ДНА быстрее всего оседают в создаваемом гравитационном поле. Вязкая среда на дне капсулы для центрифугирования обеспечивает «удержание» попавших в неё частиц и затрудняет их броуновское движение в сравнении с частицам в водной среде. Таким образом в гидрозоле над глицерином повышается доля наиболее малых частиц, а диапазон распределения частиц становится меньше (то есть снижается индекс полидисперсности).

Уменьшение медианного размера частиц ДНА подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света (Рисунок 6).

Метод прямого уменьшения размеров подразумевает двухэтапную обработку порошка ДНА: термообработку без доступа окислителя и селективное удаление неалмазной формы углерода [A-1]. Термообработка порошков ДНА без доступа окислителя (остаточное давление $P < 1 \cdot 10^{-3}$ Па; $T = 900 \div 1400$ °С) при ограниченном

времени (1 час) позволяет осуществить неполный фазовый переход «алмазная наночастица → луковичная форма углерода» и получить промежуточную структуру (bucky-diamond) [30]. В образовавшейся структуре — bucky-diamond — не претерпевший фазовый переход остаток алмазного кристалла (sp^3 -углерод) оказывается окружён несколькими слоями фуллерено-подобной оболочки, сформированной из приповерхностных атомов алмазной частицы кристалла, претерпевшей частичный фазовый переход ($sp^3 \rightarrow sp^2$ -углерод). Последующее селективное удаление sp^2 -углерода позволяет получить sp^3 -углеродные частицы ДНА с меньшим медианным размером. Эксперименты проведены на модельном объекте — недеагломерируемой фракции частиц ДНА.

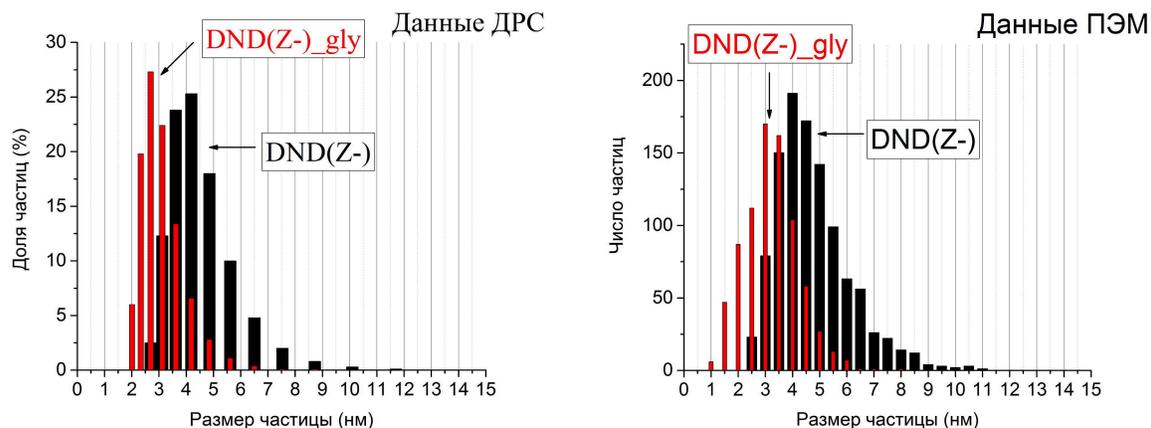


Рисунок 6 — Распределения частиц по размерам по данными динамического рассеяния света (слева) и просвечивающей электронной микроскопии (справа) и атомно-силовой микроскопии (снизу) для исходного образца (сплошная линия) и образца, полученного выделением наименьшей фракции с использованием центрифугирования золь в вязких средах (пунктирная линия) [A-5].

Успешность осуществления двухэтапного процесса подтверждена методом КР-спектроскопии и методом рентгено-фазового анализа (Рисунок 7). В рентгенограмме образца после термообработки на воздухе помимо сохранения рефлексов, относимых к алмазным наночастицам, появляется дополнительное гало, относимое к sp^2 -углероду; после селективного удаления sp^2 -углерода эта особенность пропадает. В КР-спектре исходного образца наблюдаются типичные полосы колебаний для наноразмерных частиц ДНА: основная алмазная мода 1332 см^{-1} , смещённая в сторону меньших частот из-за фононного конфинмента первичных кристаллитов, и D-полоса в окрестности 1600 см^{-1} . При термообработке образца без доступа окислителя спектр образца качественно меняется: появляются характерные для структурированного sp^2 -углерода D- и G-полосы в области 1350 и 1590 см^{-1} соответственно. После селективного удаления sp^2 -углерода из

системы спектр образца вновь имеет компоненты, соотносимые с наноразмерными алмазными частицами.

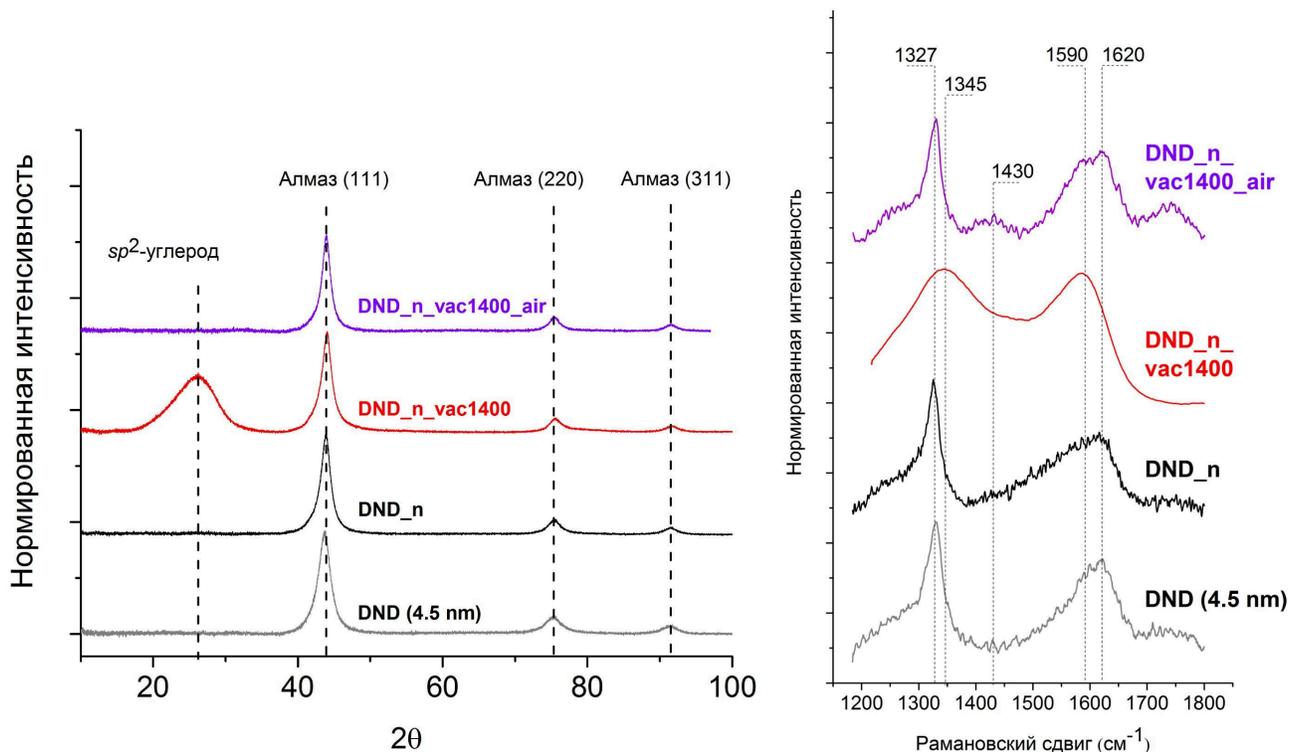


Рисунок 7 — Дифрактограммы (справа) и КР-спектры (слева) исходных образцов (DND_n), а также образцов, полученных последовательными нагревом без доступа окислителя (DND_n_vac1400) и нагревом на воздухе (DND_n_vac1400_air) [А-1]. Для сравнения приведён КР-спектр образца деагломерированного алмаза (DND_d). Базовые линии скорректированы.

Смещение распределения по размерам в сторону меньших частиц подтверждено методом рентгенофазового анализа (Рисунок 8). Для учёта полидисперсности образцов рефлексы образцов от плоскости (111) аппроксимировали тремя лоренцианами, полуширины которых соответствуют сферическим частицам с ОКР 3.0, 4.5 и 8.0 нм по модели Селякова-Шеррера. Такая оценка не позволяет судить об истинном размере частиц, но позволяет сравнивать образцы друг с другом. Из Рисунка 8 видно, что после двухэтапной обработки существенно изменилось распределение по размерам частиц в полидисперсном образце.

Результаты, полученные на модельном образце, демонстрируют, что двухэтапный метод обработки наноразмерных алмазных порошков может быть использован для получения частиц заданного радиуса.

Помимо этого установлена структура алмазных частиц, устойчивых к разработанным ранее методам деагрегации алмазных высокочистых порошков [А-1]: алмазная фракция ДНА, устойчивая к дезагрегации, является полидисперсными

поликристаллами, соединёнными друг с другом гранями. Предложена модель формирования двух типов агрегатов наноалмазных частиц в процессе детонационного синтеза, объясняющая как получение гидрозолей отдельных частиц ДНА в процессе деагрегации, так и существование устойчивой к деагрегации алмазной фракции (Рисунок 9) [А-1].

В заключении суммированы итоги диссертационной работы.

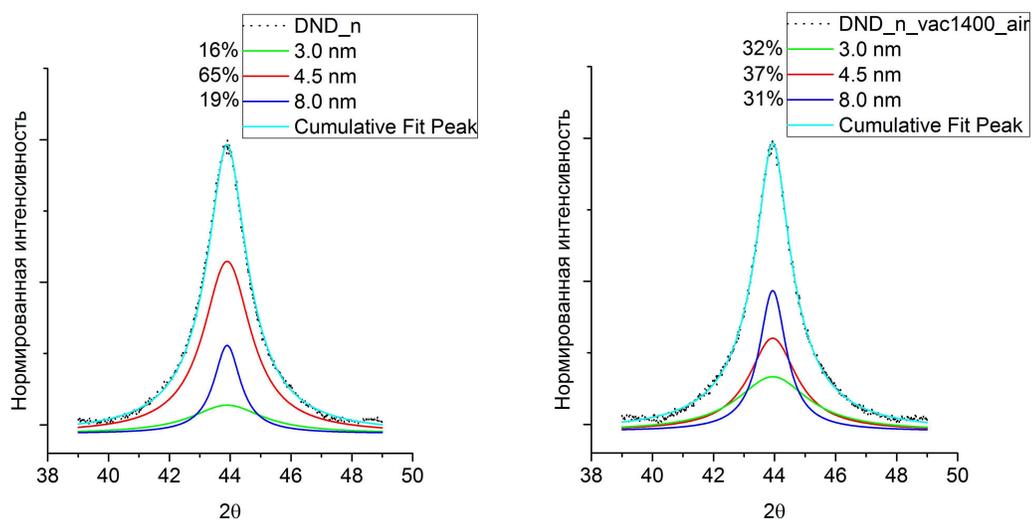


Рисунок 8 — Деконволюция рефлекса (111) порошковых дифрактограмм [А-1]: для устойчивых агрегатов (слева) и устойчивых агрегатов после двухэтапной обработки (справа). Для деконволюции использована функция Лоренца. Относительная площадь под соответствующими лоренцианами указана в процентах напротив легенды рисунка.

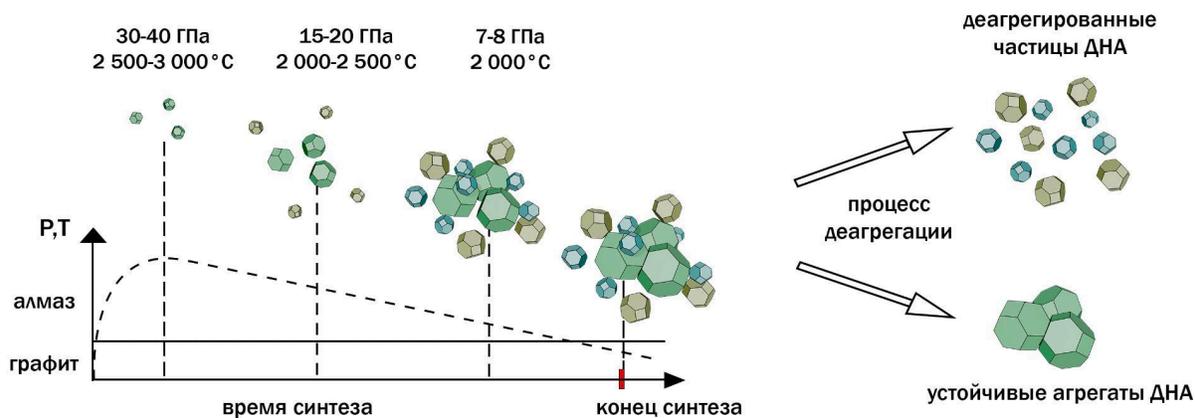


Рисунок 9 — Модель формирования двух типов агрегатов частиц наноалмазов в процессе детонации [А-1].

Основные результаты диссертационной работы

1. Показано, что структуры, получаемые из суспензий ОГ и гидрозолей ДНА(Z+), качественно отличаются от структур, получаемых из суспензий ОГ и гидрозолей ДНА(Z-).
2. Показано, что при взаимодействии в водной среде ДНА(Z+) и ОГ формируются структуры, размер которых кратно больше, чем размер листа ОГ. При этом частицы ДНА(Z+) оказываются распределены на листах оксида графена практически однородно, а сами листы оксида графена оказываются пространственно разнесены. Показано, что после удаления воды и термообработки без доступа окислителя листы восстановленного оксида графена остаются разделёнными частицами термообработанного ДНА.
3. Показано, что взаимная компенсация зарядов частиц ДНА(Z+) и листов ОГ в водной среде достигается при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ (в пересчёте на сухое вещество), причём частицами ДНА покрывается примерно 50 % поверхности листа ОГ.
4. Показано, что при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ максимально возможная удельная площадь поверхности двухкомпонентной системы не превосходит $470 \text{ м}^2/\text{г}$.
5. Показано, что при формировании аэрогелей из смесей ОГ и ДНА(Z+) листы ОГ деформируются и скручиваются. При этом листы ОГ даже в скрученном виде остаются пространственно разделёнными частицами ДНА.
6. Показано, что при соотношении масс компонентов, соответствующему точке электронейтральности смеси, возможно получить трёхмерную пористую sp^2 -углеродную структуру, в которой свободно подвешенные листы восстановленного ОГ разделены частицами термически обработанного наноалмаза.
7. Предложены два подхода, позволяющие изменять медианный размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА): выделение наименьшей фракции из суспензии и прямое уменьшение размеров посредством двухэтапной обработки.
8. Предложена модель строения формирующихся в процессе детонационного синтеза агрегатов наноалмазных частиц, объясняющая устойчивость таких частиц к разработанным ранее процессам деагрегации.

Публикации автора по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 5 статей в профильных рецензируемых журналах и 9 тезисов в сборниках конференций. Основные результаты по материалам диссертации изложены в следующих статьях:

- [A-1] **Trofimuk A.D.**, Sharonova L.V., Kidalov S.V., Shvidchenko A.V., Kirilenko D.A., Stovpiaga E.Yu. and Dideikin A.T. *Extrastrong aggregates of detonation nanodiamonds: structure and formation*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **2024**, 32(11), 1050–1061.
- [A-2] **Trofimuk A.D.**; Kirilenko D.A.; Kukushkina Yu.A.; Tomkovich M.V.; Stovpiaga E.Yu.; Kidalov S.V.; Dideikin A.T. *Structure and properties of self-assembled graphene oxide–detonation nanodiamond composites*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **2024**, Volume 32, Issue 9, Pages 887-895.
- [A-3] Рабчинский М.К.; **Трофимук А.Д.**; Швидченко А.В.; Байдакова М.В.; Павлов С.И.; Кириленко Д.А.; Кульвелис Ю.В.; Гудков М.В.; Шиянова К.А.; Коваль В.С.; Петерс Г.С.; Лебедев В.Т.; Мельников В.П.; Дидейкин А.Т.; Брунков П.Н.. *Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов «графен-детонационный наноалмаз» в виде суспензий и аэрогелей*. ЖТФ, т.92, 12, **2022**, с. 1853 – 1868.
- [A-4] Kulvelis Y.V.; Rabchinskii M.K.; Dideikin A.T; **Trofimuk A.D.**; Shvidchenko A.V.; Kirilenko D.A.; Gudkov M.V.; Kuklin A.I. *Small-Angle Neutron Scattering Study of Graphene-Nanodiamond Composites for Biosensor and Electronic Applications*. J. Surf. Invest. X-ray, v.15, 5, **2021**, p. 896 – 898.
- [A-5] **Trofimuk A.D.**; Muravijova D.V.; Kirilenko D.A.; Shvidchenko A.V. *Effective method for obtaining the hydrosols of detonation nanodiamond with particle size < 4 nm*. Materials, v.11, 8, **2018**, ArtNo: #1285.

Список литературы

1. Bianco A. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M.D., Zhang J. // *Carbon* – 2013. – Т. 65 – С.1–6.
2. Dideikin A.T. Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family / Dideikin A.T., Vul' A.Y. // *Frontiers in Physics* – 2019. – Т. 6 – С.149.
3. Rabchinskii M.K. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties / Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A., Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N. // *Scientific Reports* – 2020. – Т. 10 – № 1 – С.6902.
4. Georgakilas V. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications / Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. // *Chemical Reviews* – 2016. – Т. 116 – № 9 – С.5464–5519.
5. Si Y. Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles / Si Y., Samulski E.T. // *Chemistry of Materials* – 2008. – Т. 20 – № 21 – С.6792–6797.
6. Liu C. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density / Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. // *Nano Letters* – 2010. – Т. 10 – № 12 – С.4863–4868.
7. Zhai Z. A review of carbon materials for supercapacitors / Zhai Z., Zhang L., Du T., Ren B., Xu Y., Wang S., Miao J., Liu Z. // *Materials & Design* – 2022. – Т. 221 – С.111017.
8. Gupta S. Nanocarbon hybrids of graphene-based materials and ultradispersed diamond: investigating structure and hierarchical defects evolution with electron-beam irradiation / Gupta S., Heintzman E., Jasinski J. // *Journal of Raman Spectroscopy* – 2015. – Т. 46 – № 6 – С.509–523.
9. Naderi H.R. Decoration of nitrogen-doped reduced graphene oxide with cobalt tungstate nanoparticles for use in high-performance supercapacitors / Naderi H.R., Sobhani-Nasab A., Rahimi-Nasrabadi M., Ganjali M.R. // *Applied Surface Science* – 2017. – Т. 423 – С.1025–1034.
10. Gorgolis G. Graphene aerogels: a review / Gorgolis G., Galiotis C. // *2D Materials* – 2017. – Т. 4 – № 3 – С.032001.
11. Wu Z.-S. 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe₃O₄ Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / Wu Z.-S., Yang S., Sun Y., Parvez K., Feng X., Müllen K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – Т. 134 – № 22 – С.9082–9085.
12. Wang Q. Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient

supercapacitor electrodes / Wang Q., Plylahan N., Shelke M.V., Devarapalli R.R., Li M., Subramanian P., Djenizian T., Boukherroub R., Szunerits S. // *Carbon* – 2014. – T. 68 – C.175–184.

13. Sun Y. Highly conductive and flexible mesoporous graphitic films prepared by graphitizing the composites of graphene oxide and nanodiamond / Sun Y., Wu Q., Xu Y., Bai H., Li C., Shi G. // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – T. 21 – № 20 – C.7154.

14. Xu Y. Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films / Xu Y., Lin Z., Huang X., Liu Y., Huang Y., Duan X. // *ACS Nano* – 2013. – T. 7 – № 5 – C.4042–4049.

15. Tian W. Phytic acid modified manganese dioxide/graphene composite aerogel as high-performance electrode materials for supercapacitors / Tian W., Cheng D., Wang S., Xiong C., Yang Q. // *Applied Surface Science* – 2019. – T. 495 – C.143589.

16. Vozniakovskii A. Hardness and thermal conductivity of a composite based on aluminum modified with a hybrid material detonation nanodiamond/few-layer graphene / Vozniakovskii A., Kidalov S., Voznyakovskii A., Podlozhnyuk N. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2022. – T. 30 – № 1 – C.205–210.

17. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов – Профессионал, 2011. – 536с.

18. Krüger A. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul' A.Y., Osawa E. // *Carbon* – 2005. – T. 43 – № 8 – C.1722–1730.

19. Aleksenskii A.E. Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond / под ред. O.A. Vul, A.Y., Shenderova. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014. – 37–73с.

20. Gupta S. Salt-Assisted Ultrasonicated De-Aggregation and Advanced Redox Electrochemistry of Detonation Nanodiamond / Gupta S., Evans B., Henson A., Carrizosa S.B. // *Materials* – 2017. – T. 10 – № 11 – C.1292.

21. Williams O.A. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles / Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste L., Nebel C.E. // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 8 – C.4824–4830.

22. Aleksenskiy A.E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds / Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. // *Nanoscience and Nanotechnology Letters* – 2011. – T. 3 – № 1 – C.68–74.

23. He H. A new structural model for graphite oxide / He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. // *Chemical Physics Letters* – 1998. – T. 287 – № 1–2 – C.53–56.

24. Compton O.C. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials / Compton O.C., Nguyen S.T. // *Small* – 2010. – T. 6 – № 6 – C.711–723.

25. Kornilov D.Yu. Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review) / Kornilov D.Yu., Gubin S.P. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2020. – T. 65 – № 13 – C.1965–1976.
26. Singh R.K. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications / Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. // RSC Advances – 2016. – T. 6 – № 69 – C.64993–65011.
27. Pille A. Optimization of Immobilization of Nanodiamonds on Graphene / Pille A., Lange S., Utt K., Eltermann M. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2015. – T. 80 – C.012019.
28. Tomchuk O.V. Revealing the structure of composite nanodiamond–graphene oxide aqueous dispersions by small-angle scattering / Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Dideikin A.T., Vul' A.Ya., Aleksenskii A.E., Kirilenko D.A., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Kuklin A.I., Garamus V.M., Kulvelis Yu.V., Aksenov V.L., Bulavin L.A. // Diamond and Related Materials – 2020. – T. 103 – C.107670.
29. Lebedev V. Neutron Study of Multilevel Structures of Diamond Gels / Lebedev V., Kulvelis Y., Kuklin A., Vul A. // Condensed Matter – 2016. – T. 1 – № 1 – C.10.
30. Kuznetsov V.L. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M. // Chemical Physics Letters – 1994. – T. 222 – № 4 – C.343–348.